

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-115077

(43) 公開日 平成7年(1995)5月2日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/304	3 4 1 L			
C 1 1 D 7/08				
7/18				
H 0 1 L 21/308	B			
	E			

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平5-283845

(22) 出願日 平成5年(1993)10月19日

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(71) 出願人 000111096

ニッテツ電子株式会社

東京都中央区八丁堀三丁目11番12号

(72) 発明者 佐近 正

川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社先端技術研究所内

(72) 発明者 上村 賢一

相模原市淵野辺5-10-1 新日本製鐵株式会社エレクトロニクス研究所内

(74) 代理人 弁理士 井上 雅生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン半導体およびシリコン酸化物の洗浄液

(57) 【要約】

【目的】 本願は、シリコン半導体およびシリコン酸化物の高精度洗浄を達成する洗浄液を提供する。

【構成】 表面不純物金属および付着微粒子数を著しく低減し、かつ表面の親水性を維持して表面の不安定化を防止できるシリコン半導体およびシリコン酸化物用の洗浄液であって、0.005%以上~0.05重量%未満のフッ化水素および0.3%以上~20.0重量%以下の過酸化水素を含むpHが1以上5未満の酸性水溶液である。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 0.005重量%以上～0.05重量%未満のフッ化水素および0.3重量%以上～20.0重量%以下の過酸化水素を含むpHが1以上5未満の酸性水溶液であることを特徴とするシリコン半導体およびシリコン酸化物の洗浄液。

【請求項2】 前記酸性水溶液がフッ化水素および過酸化水素に加えて、酸、塩、および塩基のうちの1種または2種以上を含む請求項1記載の洗浄液。

【請求項3】 前記酸として磷酸、硫酸、硝酸、トリクロル酢酸、ジクロル酢酸、塩酸、モノクロル酢酸、酢酸からなる群、前記塩としてアンモニウム塩およびアミン類塩からなる群、塩基としてアンモニアおよびアミン類からなる群から選ばれる請求項2記載の洗浄液。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はシリコン半導体およびシリコン酸化物の洗浄液に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体デバイス、あるいは半導体ウェハ、ガラスウェハの製造において洗浄工程は種々の工程の前後に実施される。

【0003】これらウェハの洗浄法は、例えばシリコンウェハについては、主として過酸化水素水／アンモニア水／純水混液のアルカリ性洗浄液を用いたいわゆるSC-1洗浄により有機物および付着微粒子除去のための洗浄を行う。

【0004】しかし、この洗浄液では液中微量金属不純物であるFe、Zn、およびAlによる汚染が避けられず、そのため、金属不純物除去を必要とするウェハについてはSC-1洗浄後、酸洗浄が行われる。

【0005】酸洗浄液は表面不純物金属除去性に優れているが、洗浄により液中浮遊微粒子がウェハに付着するという欠点があり、このため金属汚染を除去でき、かつ付着微粒子も少ないウェハ洗浄技術が半導体デバイス工業およびシリコンウェハ工業で求められている。石英ガラスウェハ等のシリコン酸化物洗浄技術についても同様の状況にある。

【0006】酸洗浄技術に関わる従来の具体的方法として、例えば、①特開昭58-30135号公報にフッ酸と硫酸と過酸化水素水との混合液、②特開平2-100320号公報にアンモニアと過酸化水素の混合水溶液と塩酸と過酸化水素の混合水溶液との組み合わせ、③特開平3-273629号公報に塩酸と過酸化水素混合液、④特開平4-177725号公報にフッ酸水溶液洗浄後に過酸化水素水処理する組み合わせ、⑤特開平4-234118号公報に強酸と極少量のフッ素含有化合物を含む溶液を利用する方法、⑥0.5%フッ酸と0.1～1%過酸化水素の水溶液により室温で洗浄する方法（例えば、「トライボロジスト」第37巻第3号 19

92年 218～224ページ）が公知である。

【0007】前記①、⑤、および⑥は本発明の洗浄液と一見類似しているかに見えるが、似て非なるものである。

【0008】前記①の発明の洗浄液は被処理体である半導体ウェハに脱脂処理、重金属の除去処理およびエッチング（研削層の除去）処理を同時に施すもので、洗浄中に生ずる微粒子付着の抑制を目的にしておらず、本発明の洗浄液とは発明の目的も工業上の利用のされ方も異なる。

【0009】発明①の洗浄液のエッチング量はその明細書中に図示されているようにマイクロメータのオーダーであるが、本発明ではエッチング量はオングストロームのオーダーである。

【0010】例えば、本明細書第1表の実施例22および23についてエッチング速度を測定したところ約0.35A/minであった。

【0011】発明①では洗浄液組成について請求項での記載はないが、明細書中に「HFの混合割合」は1.5%以下の範囲であることが述べられており、また「HFの混合割合」が0.1%付近で「半導体ウェハのエッチング量」がゼロになることが図示されている。

【0012】これより、「HFの混合割合」は0.1～1.5%と考えられ、フッ酸の濃度は本発明の洗浄液とは明らかにオーダーで異なる。

【0013】また、発明①の方法は、明細書中の記述によれば、「フッ酸と硫酸と過酸化水素水からなる混合溶液で洗浄する」ものであり、前述したように「HFの混合割合」は1.5%以下あるから、洗浄液中の硫酸および／あるいは過酸化水素濃度は極めて高いはずであり、この点でも本発明の洗浄液とは組成が異なる。

【0014】発明⑤では洗浄液の主体が濃厚な酸であって、実施例の表1にその典型的な洗浄液組成が示されている。その硫酸濃度はすべて88.9WT%である。

【0015】これに対し本発明では請求項および実施例から明らかなように洗浄液の主体は水である。

【0016】また、洗浄後のウェハ表面が疎化学的（Chemophobic）で表面に残留膜が見られないことが、発明⑤の方法の重要ポイントとして同明細書段落11に記載されており、実際、発明⑤の実施例の表2では洗浄後のウェハ表面は全て疎化学的になっている。

【0017】これに対し本発明の洗浄液では、洗浄後も表面の親水性が損なわれない。したがって、後者の発明は本発明とは異なる。

【0018】発明⑥は洗浄液がフッ酸と過酸化水素を含むという点では本発明の洗浄液と同様であるが、フッ酸の濃度が本発明とは明らかに異なる。

【0019】また、本明細書第1表の比較例58～60に示したように、SC-1洗浄（APM洗浄）によりあらかじめ親水性化されたシリコンウェハを発明⑥の洗浄

液(0.25~0.50%フッ化水素+1%過酸化水素)で洗浄すると表面が疎水性に変化し、洗浄後の微粒子付着数が増加する。

【0020】したがって、組成および作用の点で本発明の洗浄液は発明⑥の洗浄液とは全く異なる。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】前述したように、半導体デバイス、あるいは半導体ウェハ、ガラスウェハの製造において、金属汚染を除去でき、かつ付着微粒子も少ないウェハ洗浄技術が求められている。

【0022】産業の進展にともない金属汚染量および付着粒子の低減については益々達成レベルが厳しくなる傾向にあり、従来の洗浄技術では目標レベルを達成出来なくなっている。

【0023】本発明は、このような状況に鑑み、ウェハの表面不純物金属レベルおよび付着微粒子数を著しく低減し、かつウェハ表面の親水性を維持して表面の不安定化を防止できるシリコン半導体およびシリコン酸化物用の新たな高性能洗浄液を提供することを目的とした。

【0024】

【課題を解決するための手段】本発明の洗浄液は、0.005重量%以上~0.05重量%未満のフッ化水素および0.3重量%以上~20.0重量%以下の過酸化水素を含むpHが1以上5未満の酸性水溶液であることを特徴とし、洗浄によって、被洗浄物であるシリコン半導体およびシリコン酸化物表面の汚染金属量を低減するとともに、洗浄中に生ずる液中浮遊微粒子の付着を非常に少なくし、かつ、表面酸化膜のために親水性となっているシリコン半導体およびシリコン酸化物を洗浄した場合に洗浄後も表面の親水性を損なわない。

【0025】前記酸性水溶液は、フッ化水素および過酸化水素に加えて、酸、塩、および塩基のうちの1種または2種以上を含んで良く、酸としては磷酸、硫酸、硝酸、トリクロル酢酸、ジクロル酢酸、塩酸、モノクロル酢酸、酢酸からなる群、塩としてはアンモニウム塩およびアミン類塩からなる群、塩基としてはアンモニアおよびアミン類からなる群から選んで良い。

【0026】

【作用】第1表の実施例から明かなように、本発明の洗浄液によりシリコン半導体およびシリコン酸化物を洗浄すれば、被洗浄物表面の親水性を損なうことなく、表面金属不純物および付着微粒子数が少ない非常に清浄なものを得ることができる。

【0027】また、本発明の洗浄液でシリコンウェハを洗浄しても洗浄後ウェハには曇を全く生じない。

【0028】本発明の洗浄液はシリコン半導体ウェハおよびガラスウェハの洗浄に適するが、被洗浄物の形状によってその特徴が損なわれることはなく、どのような形状のものにも使用可能である。

【0029】本発明の洗浄液を用いる洗浄は他の洗浄工

程と組み合わせて行われても良い。例えば、実施例に示した様に、過酸化水素水/アンモニア水/純水混液のアルカリ性洗浄液を用いたいわゆるSC-1洗浄(APM洗浄)を前洗浄として行っても良いし、フッ酸水溶液による前洗浄を行っても良い。

【0030】本発明の洗浄液を用いて洗浄を行うに際しては、洗浄ムラを防止するために被洗浄物を洗浄液中に完全に浸漬することが好ましい。

【0031】洗浄中に超音波などによって被洗浄物を揺動しても本発明の洗浄液の特徴が損なわれることはない。

【0032】洗浄温度については50~90℃の範囲が好適である。洗浄時間は数分~30分の範囲が好ましい。

【0033】なお、本発明に関わる工業分野の当業者には明かであろうが、これらの洗浄条件は多数の要因、例えば洗浄前の被洗浄物の清浄度や表面の性質、製造コスト、スループット、等により影響されるので一概には決められない。

【0034】なお、本発明の洗浄液によりシリコンウェハを洗浄した場合に表面の凹凸が増加したり、高温酸化膜の電気的絶縁破壊特性が低下するなどの副作用は生じない。

【0035】本発明の洗浄液においてフッ化水素の濃度範囲を0.005重量%以上~0.05重量%未満とした理由は以下の通りである。

【0036】第1表の比較例53に見られるように、フッ化水素が0.005重量%未満になると再結合ライフタイムが小さくなり、すなわち表面金属不純物の除去性が低下し、かつ微粒子付着数が多少増加する。

【0037】フッ化水素が0.05重量%以上になると、第1表の比較例48および49に見られるように、洗浄後のシリコンウェハ表面が疎水性になり、かつ洗浄後の付着微粒子数が著しく増加する。

【0038】このような付着微粒子数の増加は第1表の比較例58~60に見られるように洗浄温度を低下させることによりある程度抑制できるが、それでも本発明の洗浄液に比較すれば付着数はかなり多い。また、洗浄後のシリコンウェハ表面は疎水性である。

【0039】したがって、洗浄によって、被洗浄物表面の汚染金属量を低減するとともに、洗浄中に生ずる液中浮遊微粒子の付着を非常に少なくし、かつ、洗浄後も表面の親水性を損なわないためには、フッ化水素の濃度範囲が0.005重量%以上~0.05重量%未満でなければならない。

【0040】以上のことより、本発明の洗浄液では、フッ化水素の濃度範囲を0.005重量%以上~0.05重量%未満とした。

【0041】本発明の洗浄液において過酸化水素の濃度範囲を0.3重量%以上~20重量%以下とした理由は

以下の通りである。

【0042】第1表の比較例51および52に見られるように、過酸化水素が0.3重量%未満になると洗浄後のシリコンウェハ表面が疎水性になり、かつ洗浄後の付着微粒子数が増加する。

【0043】過酸化水素が0.3重量%以上では第1表の実施例に見られるように、被洗浄物表面の汚染金属量を低減するとともに、洗浄中に生ずる液中浮遊微粒子の付着を非常に少なくし、かつ、洗浄後も表面の親水性を損なわない。

【0044】比較例50に見られるように、本発明洗浄液の特性は過酸化水素が20重量%を越えても維持されるが、過酸化水素濃度を高くすることは経済的に不利であるし、また過酸化水素の分解による酸素ガスの発生があるため安全上も好ましくない。

【0045】以上のことより、本発明の洗浄液では、過酸化水素の濃度範囲を0.3重量%以上～20重量%以下とした。

【0046】本発明の洗浄液においてpHの範囲を1以上～5未満とした理由は以下の通りである。

【0047】フッ化水素および過酸化水素が本発明の洗浄液で規定された濃度範囲であっても、第1表の比較例61に見られるように、pHが1未満であると洗浄後の付着微粒子数が著しく増加する。

【0048】pHが5以上になると第1表の比較例62に見られるように再結合ライフタイムが小さくなり、表面金属不純物の除去性が低下する。

【0049】したがって、洗浄によって、被洗浄物表面の汚染金属量を低減するとともに、洗浄中に生ずる液中浮遊微粒子の付着を非常に少なくし、かつ、洗浄後も表面の親水性を損なわないためには、pHの範囲が1以上～5未満でなければならない。

【0050】以上のことより、本発明の洗浄液ではpHの範囲を1以上～5未満とした。

【0051】本発明の洗浄液は、規定された濃度のフッ化水素および過酸化水素に加えて、酸、塩、および塩基のうちの1種または2種以上を含んで良く、酸としては燐酸、硫酸、硝酸、トリクロル酢酸、ジクロル酢酸、塩酸、モノクロル酢酸、酢酸からなる群、塩としてはアンモニウム塩およびアミン類塩からなる群、塩基としてはアンモニアおよびアミン類からなる群から選んで良い。

【0052】第1表の実施例に、燐酸、硫酸、硝酸、トリクロル酢酸、ジクロル酢酸、塩酸、モノクロル酢酸、酢酸、フッ化アンモニウム、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化コリン、アンモニア、およびコリンを添加した場合を示した。

【0053】いずれの場合にも、洗浄によって被洗浄物表面の汚染金属量を低減するとともに、洗浄中に生ずる液中浮遊微粒子の付着を非常に少なくし、かつ、洗浄後も表面の親水性を損なわないことは明かである。

【0054】上記のように非常に多種類の酸、塩、および塩基を添加しても本発明の洗浄液の特徴が損なわれないことから明かなように、本発明の洗浄液に添加する酸、塩、および塩基は本明細書で具記された種類に限定されるものではない。

【0055】本発明の洗浄液がいかなる作用によりその特徴を発揮するかについては不明であるが、本発明の洗浄液は従来の洗浄液と以下の点で異なることがわかって

10 【0056】特開平3-273629号公報に塩酸と過酸化水素混合液の特徴が記載されており、その第1図によれば、「パーティクル付着量(洗浄後の液中浮遊微粒子付着数)」はpHが5以下で増加し始め、pH3以下では著しい。

【0057】これに対し本発明の洗浄液では、第1表の実施例32等々に示されているようにpHが1～3の範囲でも洗浄後の液中浮遊微粒子付着数は少ない。

20 【0058】また、特開平3-273629号公報の第2図によれば洗浄温度の上昇により「パーティクル付着量」が増加し、特に60℃以上では著しい。

【0059】ちなみに、第1表の比較例54～57は特開平3-273629号公報に記載されている洗浄液に相当し、洗浄後の液中浮遊微粒子付着数は170ケ/cm<sup>2</sup>以上である。

【0060】これに対し本発明の洗浄液では第1表の実施例19、20、26、および27に示されているように洗浄温度が60℃以上でも液中浮遊微粒子付着数は非常に少ない。

30 【0061】以上のことから、本発明の洗浄液が従来の洗浄液と作用の点でも異なることは明かである。

【0062】

【実施例】表面の汚染金属除去性の評価方法について述べる。

【0063】濃度28%のアンモニア水、濃度30%の過酸化水素水、および純水を容量比が1:1:5になるように混合し、清浄なシリコンウェハまたはガラスウェハを浸漬して70℃で5分間洗浄した。

【0064】純水中で5分間リンスし、表面の親水性を確認した後、スピンドライヤーで乾燥させた。

40 【0065】以後、この方法をAPM洗浄と称する。APM洗浄によりウェハ表面には洗浄液中の不純物重金属が付着し、表面が汚染される。

【0066】第1表の実施例24および25についてのみ、APM洗浄後、1%のフッ化水素水溶液中に1分間浸漬して表面酸化膜を除去し、純水中で2分間リンスしてスピンドライヤーにより乾燥させた。以後、この方法をDHF洗浄と称する。

50 【0067】次に、第1表の条件でシリコンウェハまたはガラスウェハを本発明の洗浄液(ポリスチレンラテックス微粒子を含まない)中に浸漬して洗浄した。

【0068】純水中で2分間リンスし、表面の親水性または疎水性を確認した後、スピンドライヤーで乾燥させた。洗浄後の表面汚染金属量の評価には2つの方法を用いた。

【0069】1つは再結合ライフタイムによるもので、この値が大きいほど清浄度が高く、表面の汚染金属量が少ない。

【0070】手順としては、本発明の洗浄液で洗浄・乾燥させたウェハを1000℃のドライ酸素中で70分間高温酸化して約500Åの酸化膜を形成させ、室温に冷却後、マイクロ波反射式のライフタイム測定装置（光導電減衰法）により再結合ライフタイムを測定した。

【0071】もう1つの洗浄後表面汚染金属量評価には原子吸光分析法を用いた。フッ酸と硝酸との混酸によりウェハ表面の汚染金属を回収し、その回収液中の金属濃度を原子吸光分析により定量して表面汚染濃度に換算する方法である。この方法の定量下限は約 $8 \times 10^8 \text{ atoms/cm}^2$ である。

【0072】洗浄による液中浮遊微粒子付着性の評価方法について述べる。清浄なウェハをAPM洗浄（第1表の実施例24および25についてのみAPM洗浄後DH

F洗浄）した後、第1表の条件でシリコンウェハまたはガラスウェハを本発明の洗浄液中に浸漬して洗浄した。

【0073】ただし、本発明の洗浄液には $1.5 \times 10^{-4} \text{ ケ/L}$ の濃度のポリスチレンラテックス微粒子（直径 $0.352 \mu\text{m}$ ）をあらかじめ分散させてある。

【0074】洗浄後、純水中で2分間リンスし、スピンドライヤーで乾燥させた。ウェハに付着した微粒子の測定には表面異物計（光散乱法）を用い、 $0.33 \mu\text{m}$ 直径以上の付着微粒子数を測定し、単位面積あたりに換算した。

【0075】ただし、第1表の実施例05および06については集光灯検査（暗室内でウェハに強い光を照射しながら目視検査する。付着微粒子があると光が強く散乱されるので存在を判定できる。）で評価した。

【0076】第1表に本発明の洗浄液で洗浄後の付着微粒子数、再結合ライフタイム、および原子吸光分析結果をまとめて示す（番号01～47）。

【0077】また、比較例として、フッ化水素濃度、過酸化水素濃度、およびpHが本発明の洗浄液とは異なる洗浄液、およびフッ化水素を全く含まない洗浄液で洗浄した場合の結果も第1表に示す（番号48～62）。

【0078】なお、洗浄方法および評価方法は本発明の場合と同様である。

【0079】本発明の洗浄液では、洗浄後のシリコン半導体およびシリコン酸化物表面の汚染金属量が低く、洗浄中に生ずる液中浮遊微粒子の付着が非常に少なく、かつ、表面酸化膜のために親水性となっているシリコン半導体およびシリコン酸化物を洗浄した場合に洗浄後も表面の親水性を損なわない。

【0080】これに対し、比較例では洗浄後の汚染金属量が低かったり、洗浄中に生ずる液中浮遊微粒子の付着数が多くなったり、被洗浄物表面の親水性が損なわれたりしており、本発明の目的には利用できない。

【0081】ただし、過酸化水素濃度が本発明の請求範囲を越える比較例50は例外であって、本発明の洗浄液と同等の能力を有している。

【0082】なお、第1表の洗浄条件では本発明の実施例および比較例に関わらず、すべての場合において曇は発生しなかった。

【0083】

【表1】

第1表(1)

番号		洗浄液組成				洗浄条件		
		HF wt %	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> wt %	その他添加剤*1) mol / L	pH	被洗浄材 *2)	温度 ℃	時間 min
本発明の実施例	01	0.048	10.0	B:0.005	2.0	V (N)	80	5
	02	"	"	C:0.0063	2.1	"	"	"
	03	"	"	D:0.01	1.9	"	"	"
	04	0.045	15.0	なし	2.4	"	70	"
	05	"	8.0	なし	"	Y	80	3
	06	"	"	なし	"	"	60	5
	07	0.040	"	E:0.01	2.0	V (N)	80	"
	08	0.030	"	なし	2.5	"	"	"
	09	"	"	M:0.005	3.0	"	"	"
	10	"	"	N:0.005	3.1	"	"	"
	11	"	"	M:0.005, F:0.003	2.7	"	"	"
	12	"	"	M:0.005, I:0.003	3.5	"	"	"
	13	"	3.0	A:0.01	2.4	"	"	"
	15	"	3.0	J:0.01	2.5	"	"	"
	16	0.020	3.0	C:0.01	2.0	"	"	"
	17	0.030	3.0	K:0.01	2.5	"	"	"

[0084]

\* \* [表2]

第1表(2)

番号		表面洗浄＊3)		洗浄後不純物		洗浄後微粒子付着数 ヶ／cm <sup>2</sup> ＊6)
		前	後	AAS＊4)	ライフタイム＊5)	
本発明の実施例	01	親	親	*****	1283	0.1
	02	"	"	*****	1342	0.0
	03	"	"	*****	1290	"
	04	"	"	*****	1336	"
	05	"	"	ND	*****	なし＊7)
	06	"	"	ND	*****	なし＊7)
	07	"	"	*****	1306	0.0
	08	"	"	*****	1333	0.1
	09	"	"	*****	1352	0.0
	10	"	"	*****	1299	"
	11	"	"	*****	1330	"
	12	"	"	*****	1251	"
	13	"	"	*****	1220	0.1
	15	"	"	*****	1299	0.0
	16	"	"	*****	1337	1.0
	17	"	"	*****	1314	0.1

[0085]

【表3】

第1表(3)

番号	洗浄液組成				洗浄条件		
	HF wt%	H <sub>2</sub> O, wt%	その他添加剤*1) mol/L	pH	被洗浄材 *2)	温度 ℃	時間 min
18	0.030	3.0	L:0.005	2.5	V(N)	80	5
19	0.020	6.0	なし	2.6	"	85	"
20	"	"	なし	"	"	80	"
21	"	"	なし	"	V(P)	"	10
22	"	"	なし	"	X(N)	"	5
23	"	"	なし	"	X(P)	"	"
24	"	"	なし	"	W(N)	70	"
25	"	"	なし	"	W(P)	"	"
26	"	"	なし	"	V(N)	"	"
27	"	"	なし	"	"	80	"
28	"	3.0	なし	"	"	80	"
29	"	1.0	なし	"	"	"	"
30	"	0.5	なし	"	"	"	10
31	"	0.3	なし	"	"	"	5
32	"	6.0	F:0.03	1.5	"	60	5
33	"	"	F:0.01	2.0	"	80	7

【0086】

\* \* 【表4】

第1表(4)

番号	表面洗浄*3)		洗浄後不純物		洗浄後微粒子付着数 ヶ/cm <sup>2</sup> *6)
	前	後	AAS*4)	ライフタイム*5)	
18	靱	靱	*****	1292	0.3
19	"	"	*****	1355	0.2
20	"	"	*****	1266	0.4
21	"	"	*****	529	0.2
22	"	"	ND	*****	0.1
23	"	"	ND	*****	0.3
24	疎	"	*****	1288	0.0
25	"	"	*****	540	0.1
26	靱	"	*****	1312	0.0
27	"	"	*****	1290	"
28	"	"	*****	1317	"
29	"	"	*****	1301	0.2
30	"	"	*****	1288	"
31	"	"	*****	1267	0.0
32	"	"	*****	1342	1.9
33	"	"	*****	1366	1.2

【0087】

【表5】

第1表(5)

番号		洗浄液組成				洗浄条件		
		HF wt %	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> wt %	その他添加剤*1) mol/L	pH	被洗浄材 *2)	温度 ℃	時間 min
本発明の実施例	34	0.020	6.0	F:0.005, C:0.005	2.0	V (N)	60	5
	35	"	"	F:0.01, I:0.003, M:0.01	2.8	"	80	"
	36	"	3.0	G:0.01	2.4	"	"	"
	37	"	"	H:0.02	2.6	"	"	"
	38	0.010	"	なし	2.8	"	"	"
	39	"	"	なし	"	V (P)	60	"
	40	0.005	6.0	なし	3.0	V (N)	85	"
	41	"	3.0	なし	"	"	"	"
	42	"	"	なし	"	V (P)	"	"
	43	"	1.0	なし	"	V (N)	"	"
	44	"	0.5	なし	"	"	"	"
	45	"	0.3	なし	"	"	"	"
	46	"	3.0	I:0.005	3.6	"	80	"
	47	0.010	"	I:0.005, M:0.0047	4.7	"	"	"

【0088】

\*20\*【表6】

第1表(6)

番号		表面洗浄＊３)		洗浄後不純物		洗浄後微粒子付着数 ヶ／cm <sup>2</sup> ＊６)
		前	後	AAS＊４)	ライフタイム＊５)	
本発明の実施例	34	親	親	*****	1279	0.5
	35	"	"	*****	1353	0.0
	36	"	"	*****	1387	0.1
	37	"	"	*****	1201	0.0
	38	"	"	*****	1320	0.1
	39	"	"	*****	515	0.0
	40	"	"	*****	1300	"
	41	"	"	*****	1296	"
	42	"	"	*****	538	"
	43	"	"	*****	1268	"
	44	"	"	*****	1200	"
	45	"	"	*****	1211	"
	46	"	"	*****	1311	"
	47	"	"	*****	1369	"

【0089】

40【表7】

第1表(7)

番号		洗浄液組成				洗浄条件		
		HF wt%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> wt%	その他添加剤*1) mol/L	pH	被洗浄材 *2)	温度 ℃	時間 min
比較例	48	0.200	3.0	なし	1.9	V (N)	60	5
	49	0.080	1.0	なし	2.2	"	80	8
	50	0.020	21.0	なし	2.6	"	"	5
	51	"	0.1	なし	"	"	"	"
	52	"	0.05	なし	"	"	"	"
	53	0.001	3.0	なし	3.5	"	"	"
	54	なし	"	F:1.0	0.0	"	70	"
	55	なし	"	F:1.0	"	V (P)	"	"
	56	なし	"	F:0.16	0.8	V (N)	80	10
	57	なし	"	F:0.16	"	V (P)	"	10
	58	0.50	0.15	なし	1.5	V (N)	30	5
	59	"	1.0	なし	"	"	"	"
	60	0.25	"	なし	1.8	"	"	"
	61	0.010	3.0	C:1.0比較例pH低すぎ	0.0	"	80	"
62	0.010	"	M:0.6047, A:0.4000	7.0	"	60	"	

【0090】

\* \* 【表8】

第1表(8)

番 号		表面洗浄＊3)		洗浄後不純物		洗浄後微粒子付着数 ヶ/cm <sup>2</sup> ＊6)
		前	後	AAS＊4)	ライフタイム＊5)	
比 較 例	48	親	疎	*****	1304	>170
	49	"	"	*****	1320	"
	50	"	親	*****	1366	0.0
	51	"	疎	*****	1300	83
	52	"	"	*****	1344	107
	53	"	親	*****	437	3.5
	54	"	"	*****	1225	>170
	55	"	"	*****	510	"
	56	"	"	*****	1136	"
	57	"	"	*****	633	"
	58	"	疎	*****	1324	23
	59	"	"	*****	1347	18
	60	"	"	*****	1310	8.6
	61	"	親	*****	1241	>170
	62	"	"	*****	302	0.8

【0091】\*1) 薬品の略号は以下の通り。例えば、A:0.10は薬品Aを0.10mol/L添加したことを表す。A: 燐酸、B: 硫酸、C: 硝酸、D: トリクロル酢酸、E: ジクロル酢酸、F: 塩酸、G: モノクロル酢酸、H: 酢酸、I、フッ化アンモニウム、J: 塩化アンモニウム、K: 硝酸アンモニウム、L: 塩化コリン、M: アンモニア、N: コリン

【0092】\*2) 被洗浄材の略号は以下の通り。シリコン半導体ウェハの場合、略号の後のカッコ内は電導型を表し、Pはp型半導体、Nはn型半導体である。V: SC-1洗浄による薄い酸化膜付きシリコン半導体ウェハ、W: 洗浄前には酸化膜がついていない疎水性シリコン半導体ウェハ、X: 厚い酸化膜(膜厚約250Å)付きシリコン半導体ウェハ、Y: 石英ガラスウェハ

【0093】\*3) 親は親水性表面を、疎は疎水性表面を表す。

【0094】\*4) AASは原子吸光分析法による定量値であることを表す。また、定量値の単位は $10^{10}$  atoms/cm<sup>2</sup>である。定量下限は約 $8 \times 10^9$  atoms/cm<sup>2</sup>で、NDは定量下限値以下であることを示す。

【0095】\*5) ライフタイムは光導電減衰法( $\mu$ -PCD法)により測定された再結合ライフタイムで単位は $\mu$ 秒である。

\*【0096】\*6) 光散乱法(表面異物計)により測定された $0.3 \mu\text{m}$ 以上の付着微粒子数。

【0097】\*7) ガラスウェハについてのみ付着粒子数を目視で数えた(集光灯検査)。

【0098】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の洗浄液を用いれば、半導体デバイス、あるいは半導体ウェハ、ガラスウェハの製造において、金属汚染を除去でき、付着微粒子も少なく、かつ表面の親水性を損なわない洗浄が可能であり、前記工業の発展に寄与する。

\*10

---

フロントページの続き

(72)発明者 森 良弘  
相模原市淵野辺5-10-1 新日本製鐵株式会社エレクトロニクス研究所内

(72)発明者 島ノ江 憲剛  
相模原市淵野辺5-10-1 新日本製鐵株式会社エレクトロニクス研究所内

(72)発明者 大塚 進  
相模原市淵野辺5-10-1 新日本製鐵株式会社エレクトロニクス研究所内

(72)発明者 宗平 修司  
光市大字島田3434番地 新日本製鐵株式会社光製鐵所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**